

(9) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift

(11) DE 3120744 A1

(5) Int. Cl. 3:

C 11 D 3/12

C 11 D 3/33

C 01 B 33/26

C 02 F 1/42

(21) Aktenzeichen:

P 31 20 744.8

(22) Anmeldetag:

25. 5. 81

(23) Offenlegungstag:

9. 12. 82

(71) Anmelder:

Joh. A. Benckiser GmbH, 6700 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

Kötzer, Eberhard, Dipl.-Chem, Dr., 6901 Dossenheim, DE;
Dankworth, Jürgen, Dipl.-Chem, Dr., 6140 Bensheim, DE;
Ussat, Wolfgang, Dipl.-Chem., Dr., 6703 Limburgerhof, DE

(54) Abriebfestes Granulat auf Basis Alkalialuminiumsilikat mit guter Dispergierbarkeit in wässriger Flotte

Die Erfindung betrifft freifließende, abriebfeste Granulate auf Basis von wasserunlöslichem Alkalialuminiumsilikat mit guter Dispergierbarkeit und leichtem Zerfall in wässriger Flotte in das Alkalialuminiumsilikat mit der ursprünglich feinen Kornverteilung. Die Granulate bestehen aus wasserunlöslichem Alkalialuminiumsilikat und mindestens 5 Gew.-% einer Aminopolycarbonsäure und/oder deren Alkalischmelze. Zusätzlich können die Granulate noch eine Hydroxyverbindung enthalten. Zur Herstellung der Granulate wird Alkalialuminiumsilikat-Stirry mit der Aminopolycarbonsäure und/oder dem Alkalischmelze bzw. dem Gemisch mit der Hydroxyverbindung gemischt und sprühgetrocknet. Die Granulate werden als Builder in Wasch- und Reinigungsmitteln, Geschirrspülmitteln, Textilwaschmitteln und zur Wasserenthärtung eingesetzt. (31 20 744)

JOH. A. HENK KISER + MBH - 6700 LUDWIGSHAFEN/RHEIN

3120744

6700 Ludwigshafen, 21.05.1981
TF/P-Dr.B-Pf - KS 724 -

Patentansprüche

1. Freifließendes und abriebfestes Granulat auf Basis von wasserunlöslichem Alkalialuminiumsilikat mit guter Dispergierbarkeit und hoher Zerfallsrate in wässriger Flotte, dadurch gekennzeichnet, daß es aus wasserunlöslichem Alkalialuminumsilikat und mindestens 5 Gew. % einer Aminopolycarbonäure und/oder deren Alkalalisalz besteht.
2. Granulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminopolycarbonäure Nitrilotriessigsäure, Äthylendiamintetraessigsäure, Diäthylentriaminpentaessigsäure, N-(2 hydroxyäthyl)-Äthylendiamintriessigsäure und/oder deren Alkalalisalz ist.
3. Granulat nach Anspruch 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, daß es Gemische aus Aminopolycarbonäuren und/oder deren Alkalalisalzen enthält.
4. Granulat nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß es noch zusätzlich eine Hydroxyverbindung mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, mindestens einer Carboxyl- bzw. Alkalicarboxylatgruppe und/oder einer Aldehyd-, Keto- oder Alkoholgruppe enthält, wobei die Summe aus der Anzahl der Hydroxygruppen und Carboxyl- bzw. Alkalicarboxylatgruppe und/oder Aldehyd- oder Keto- oder Alkoholgruppe größer oder gleich 4 ist.

- 2 -

A4-D1

Gez der Gesellschaft 17-6700 Ludwigshafen/Rhein 1 Den. Kevaplitz 1 - Freibach 210167 Telefon 06214111 - 1 - Telefon 062140122
Telefon 0621411111 Beratungsamt Ludwigshafen/Rhein
1003 1024 Antragsamt Ludwigshafen/Rhein
Gesamtamt Ludwigshafen/Rhein 0621411111 0621401222
Vorstand des Antragsamtes Dr. Heidek Freibach
Hauptprechtschaffner Martin Gruber

- 724 -

5. Granulat nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyverbindung eine Carbonsäure, beispielsweise Gluconsäure, Citronensäure, Weinsäure und/oder deren Alkalosalz ist.
6. Granulat nach Anspruch 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gewichts-Verhältnis der Aminopolycarbonsäure und/oder deren Alkalosalz zur Hydroxyverbindung 9 : 1 bis 1 : 9, vorzugsweise 1 : 1 ist, und die Summe aus Aminopolycarbonsäure und/oder Alkalosalz und Hydroxyverbindung mindestens 5 % beträgt.
7. Granulat nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Restfeuchte (ausschließlich Kristallwasser) von nicht mehr als 4 % enthält.
8. Granulat nach Anspruch 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß es aus 70 - 95 Gew. % wasserunlöslichem Alkalialuminiumsilikat und 30 - 5 Gew. % Aminopolycarbonsäure bzw. Gemisch aus Aminopolycarbonsäure und Hydroxyverbindung und/oder deren Alkalosalzen besteht.
9. Verfahren zur Herstellung von Granulaten auf Basis von wasserunlöslichem Alkalialuminiumsilikat, dadurch gekennzeichnet, das man Alkalialuminiumsilikat-Slurry mit einer Aminopolycarbonsäure bzw. einem Gemisch aus Aminopolycarbonsäure und Hydroxyverbindung und/oder deren Alkalosalzen nach Anspruch 1 - 8 vermischt und sprühtrocknet.

- 3 -

A4-D2

JOH.A BENCKISER GMBH · 6700 LUDWIGSHAFEN/RHIN

- 724 -

10. Verfahren zur Herstellung der Granulate nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkalialuminiumsilikat als Slurry mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 45 - 49 % mit mindestens 5 Gew. % (berechnet auf den Alkalialuminiumsilikat-Gehalt) einer Aminopolycarbonsäure bzw. Gemisch aus Aminopolycarbonsäure und Hydroxyverbindung und/oder deren Alkalosalzen mischt, die Mischung auf 50 - 70 °C erwärmt und sprühtrocknet.
11. Verfahren zur Herstellung der Granulate nach Anspruch 9 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aminopolycarbonsäure bzw. Gemisch der Aminopolycarbonsäure und Hydroxyverbindung und/oder deren Alkalosalzen als konzentrierte wässrige Lösung einsetzt.
12. Verfahren zur Herstellung der Granulate nach Anspruch 9 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Slurry-Mischung gegebenenfalls mit Alkali auf einen pH-Wert > 9 einstellt.
13. Verfahren nach Anspruch 9 - 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sprühtrocknung in einem Sprühturm mit 1-Stoff-Düse durchführt.
14. Verwendung des Granulats nach Anspruch 1 - 13 als Binder in Wasch- und Reinigungsmitteln, Geschirrspülmitteln, Textilwaschmitteln und zur Wasserenthärtung.

- 4 -

A4-D3

Sitz der Gesellschaft: D-6700 Ludwigshafen/Rhein I

Benckiserplatz 1 · Postfach 210167 · Telefon (0621) 5101-1 · Telex 946 3872
Telexnummer Benckiser LudwigshafenHRB 1024 Amtsgericht Ludwigshafen/Rhein
Pflegscheck Ludwigshafen · Tel. in 1956 6/0 BLZ 540 0067Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Heribert Kreibich
Hauptgeschäftsführer: Martin Gruber

JOH. A. BENCKISER GMBH · 6700 LUDWIGSHAFEN/RHEIN

- 724 -

Abriebfestes Granulat auf Basis Alkalialuminiumsilikat mit guter Dispergierbarkeit in wässriger Flotte.

Gegenstand der Erfindung ist ein abriebfestes, freifliesendes Granulat auf Basis von wasserunlöslichem Alkalialuminiumsilikat mit guter Dispergierbarkeit und hoher Zerfallsrate in wässriger Flotte, dessen Herstellung und Verwendung in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln und zur Wasserenthärtung.

Wasserunlösliches Alkalialuminiumsilikat wird als Ersatz der Polyphosphate in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln empfohlen. Bei Verwendung dieses Produktes haben sich jedoch Schwierigkeiten ergeben. Alkalialuminiumsilikat ist ein sehr feinpulvriges Produkt von mehlartigem Charakter, das in Wasser sehr lange unbenetzt bleibt, wodurch die Wirksamkeit verzögert eintritt und dadurch ein schlechtes Waschergebnis erzielt wird. Auch tritt beim Mischen mit weiteren Rezepturbestandteilen oder beim Konfektionieren Staubbildung auf, wobei höhere Staubanteile meist gleichbedeutend sind mit schlechter Ausspülbarkeit aus der Dosierkammer.

Um Verklumpungen der Reiniger zu vermeiden und eine gute Ausspülbarkeit zu gewährleisten, werden die Reinigungsmittel bzw. die Reinigerkomponenten meist in Granulatform eingesetzt. Granulat auf Basis von wasserunlöslichem Alkalialuminiumsilikat sind jedoch nur dann brauchbar, wenn sie

- 5 -

A4-D4

Sitz der Gesellschaft: D-6700 Ludwigshafen/Rhein 1

Benckiserplatz 1 · Postfach 21017 · Telefon (0621) 75903-1 · Telex 1464872
Telex 1464872

Postfach 21017 · Ludwigshafen/Rhein 1
Postleitzahl 6700 Ludwigshafen/Rhein 1
Deutschland · Telefon (0621) 75903-1 · Telex 1464872

Vorstandsvorsteher des Aufsichtsrates: Dr. Herbert Kreibich
Vorstandsvorsteher des Aufsichtsrates: Dr. Martin Grübel
Hauptgeschäftsführer: Dr. Leo Homberg · Gerhard Schmidt · Dr. Gauthier Forst

JOH.A BRÜCKER GMBH · 6700 LUDWIGSHAFEN/RHEIN

- 724 -

in Wasser leicht zerfallen, dispergieren und wieder die ursprüngliche Verteilung eintritt, d.h. das Alkalialuminiumsilikat in den ursprünglich feinen Teilchen vorliegt. Es dürfen keine irreversiblen Alkalialuminiumsilikat-Agglomerate entstehen, die sich schwer ausspülen lassen und sich in den Geweben festsetzen. Außerdem muß das Austauschvermögen erhalten bleiben.

Es wurde schon versucht, die nachteiligen Eigenschaften des Alkalialuminiumsilikats zu verbessern. So ist es bekannt, die Benetzbarkeit des Alkalialuminiumsilikats zu erhöhen. Dazu wird das Alkalialuminiumsilikat mit einer wässrigen Lösung eines hydrophilierenden Agens wie Orthophosphorsäure oder Weinsäure vermischt oder das feste hydrophilierende Agens feuchtem Alkalialuminiumsilikat zugegeben, die Mischung getrocknet und aufgemahlen. Die so erhaltenen Produkte besitzen zwar eine bessere Benetzbarkeit, doch sie neigen zur Staubbildung und führen bei Einsatz in automatischen Wasch- und Geschirrspülmaschinen oft nicht zu befriedigenden Ergebnissen.

Es bestand somit die Aufgabe, stabile, abriebfeste, nicht staubende, freifließende Granulate auf Basis Alkalialuminiumsilikat herzustellen, die die geschilderten Nachteile nicht aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist ein abriebfestes, freifließendes Granulat mit gutem Dispergiervermögen und hoher Zerfallsrate in wässriger Lösung, bestehend aus wasserunlöslichem Al-

- 6 -

A4-D5

Sitz der Gesellschaft: D-6700 Ludwigshafen/Rhein 1 Brückeplatz 1 · Postfach 210 67 · Telefon (0621) 59011 · Telex 046 4872
Telegramme: Brücke Ludwigshafen

HRB 1024 Amtsgericht Ludwigshafen/Rhein
Postleitzahl: 6700 Ludwigshafen/Rhein 1956 BLZ 54510067
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Herbert Krebsich
Hauptgeschäftsführer: Martin Gruber

- 724 -

kalialuminiumsilikat und mindestens 5 Gew. % einer Aminopolycarbonsäure und/oder deren Alkalosalz.

Bevorzugte Aminopolycarbonsäuren bzw. deren Alkalosalze sind gemäß der Erfindung Nitrilotriessigsäure, Äthylendiamintetraessigsäure, Diäthylentriaminpentaessigsäure.

Es sind auch Aminopolycarbonsäuren bzw. Alkali-Salze geeignet, bei denen eine oder mehrere der Carboxymethylgruppen durch einen anderen Rest ersetzt ist. Statt der Carboxymethylgruppe können beispielsweise folgende Gruppen vorhanden sein: Carboxyalkyl z.B. 1-Carboxyäthyl, 1-Carboxypropyl; 2-Hydroxyäthyl, 2-Mercaptoäthyl, Sulfomethyl, Sulfoäthyl, Alkyldicarbonsäuren wie z.B. Succinyl, Capryl, Adipyl; α -Carboxy- β -sulfoalkyl z.B. α -Carboxy- β -sulfoäthyl u.a.

Die Aminopolycarbonsäure kann auch ein Polyalkylen mit seitenständigen Iminodiessigsäuregruppen sein. Auch Gemische mehrerer Aminopolycarbonsäuren und/oder Alkalosalze können eingesetzt werden.

Zusätzlich können die Granulate der Erfindung noch eine Hydroxyverbindung mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, mindestens einer Carboxyl- bzw. Alkalicarboxylatgruppe und/oder einer Aldehyd-, Keto- oder Alkoholgruppe enthalten, wobei die Summe aus der Anzahl der Hydroxygruppen und Carboxyl- bzw. Alkalicarboxylatgruppe und/oder Aldehyd- oder Keto- oder Alkoholgruppe größer oder gleich 4 ist.

- 7 -

A4-D6

JOH.A BENCKISER GMBH · 6700 LUDWIGSHAFEN/RHEIN

- 724 -

Die Hydroxyverbindung kann eine Carbonsäure und/oder deren Alkalosalz sein. Eine bevorzugte Carbonsäure ist die Gluconsäure (Glucono- γ -lacton), Natriumgluconat oder die bei der fermentativen Herstellung der Gluconsäure anfallenden Gluconsäure und Natriumgluconat enthaltenden Lösungen.

Auch andere Hydroxycarbonsäuren wie beispielsweise Alkalosalze der Citronensäure und Weinsäure sind geeignet.

Hydroxyverbindungen gemäß der Erfindung sind weiter Zucker, Stärkehydrolysate wie wasserlösliche Stärke, Dextrine, Polyalkohol, beispielsweise Sorbit, Mannit.

Das Gewichtsverhältnis der Aminopolycarbonsäure zu der Hydroxyverbindung und/oder deren Alkalosalzen kann 9 : 1 bis 1 : 9 vorzugsweise 1 : 1 betragen. Die Summe aus Aminopolycarbonsäure und Hydroxyverbindung soll mindestens 5 Gew. % betragen.

An wasserunlöslichem, ionenaustauschenden Alkalialuminiumsilikat kommen alle in der DE-OS 24 12 837 und DE-OS 25 10 741 genannten Silikate in Frage, vorzugsweise Alkalialuminiumsilikat wie Zeolith vom Typ A, X, Y mit einem Kristallwassergehalt von ca. 22%. Das Alkalialuminiumsilikat wird vorteilhaft in Form der im Handel erhältlichen wasserhaltigen mit ca. 4 % Nonionic stabilisierten, Alkalialuminiumsilikat-Suspension (Alumosilikat-Slurry) eingesetzt, die einen Wassergehalt (ausschließlich des Kristallwassers) von 45 - 49 % aufweist.

Es ist selbstverständlich auch möglich, einen nicht stabilisierten Alumosilikat-Slurry zu verwenden.

- 8 -

A4-D7

8 DEUTOKON

JOH. A. BENCKISER GMBH · 6700 LUDWIGSHAFEN/RHEIN

- 724 -

Es hat sich gezeigt, daß Granulate bestehend aus 70 - 95 Gew. % wasserunlöslichem Alkalialuminiumsilikat und 30 - 5 Gew. % Amonopolycarbonsäure bzw. Gemisch aus Aminopolycarbonsäure und Hydroxyverbindung und/oder deren Alkalosalzen sehr gute Eigenschaften besitzen.

Die erfindungsgemäßen Granulate werden erhalten, indem man den Alkalialuminiumsilikat-Slurry mit der Aminopolycarbonsäure bzw. dem Gemisch aus Aminopolycarbonsäure und Hydroxyverbindung und/oder deren Alkalosalzen mischt und sprühgetrocknet. Der Alkalialuminiumsilikat-Slurry wird mit mindestens 5 Gew. % Aminopolycarbonsäure und/oder deren Alkalosalz bzw. Gemisch mit der Hydroxyverbindung (berechnet auf den Alkalialuminiumsilikat-Gehalt) innig vermischt. Die Aminopolycarbonsäure bzw. Gemisch mit der Hydroxyverbindung wird vorzugsweise als konzentrierte wässrige Lösung zugegeben. Der erhaltenen Slurry muß einen deutlich alkalischen pH-Wert > 9 aufweisen. Gegebenenfalls muß der pH-Wert durch Zugabe von Alkali nachgestellt werden. Der Slurry wird auf 50 - 70 °C erwärmt und sprühgetrocknet. Die Sprühgetrocknung wird in einem Sprühturm mit 1-Stoff-Düse durchgeführt. Es ist auch möglich, die Sprühgetrocknung auf einem Sprühturm mit Zerstäuberscheibe oder 2-Stoff-Düse vorzunehmen.

Die erfindungsgemäßen Granulate besitzen eine große Abriebfestigkeit. Die vorteilhafte Festigkeit wird bei einer Restfeuchte (ausschließlich Kristallwasser) von nicht mehr als 4 % erhalten.

Besonders zeichnen sich die erfindungsgemäßen Granulate dadurch aus, daß sie beim Dispergieren in Wasser leicht zerfallen und das Alkalialuminiumsilikat wieder in den ursprüngli-

- 9 -

A4-D8

Sitz der Gesellschaft: D-6700 Ludwigshafen/Rhein 1

Benckiserplatz 1 · Postfach 210167 · Telefon (0621) 15903-1 · Telex 6464872
Telegramme Benckiser Ludwigshafen/RheinHRB 1024 Amtsgericht Ludwigshafen/Rhein
Postfach 210167 BLZ 54510167
Deutsch-Decke Mannheim 0-41176 BLZ 67076011

Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Herbert Kreibich

Hauptgeschäftsführer: Martin Grüber

Geschäftsführer: Dr. Leo Heidemir · Gerhard Schmidt · Dr. Günther Schmid

JOH.A BENCKISER GMBH · 6700 LUDWIGSHAFEN/RHEIN

- 724 -

chen feinen Teilchen von einer Größe $< 25 \mu$ vorliegt. Eine Zusammenlagerung der Silikatteilchen zu irreversiblen Agglomeraten findet bei den erfindungsgemäßen Granulaten nicht statt.

Die erfindungsgemäßen Granulate sind vorzüglich für den Einsatz in Wasch-, Reinigungs- und Geschirrspülmitteln, Textilwaschmitteln oder in Waschhilfsmitteln, wie Enthärtungsmittel, geeignet. Sie können den übrigen Bestandteilen in Reinigern zugemischt werden, ohne daß Staubbildung auftritt. Die Mittel können in einfacher Verpackung über lange Zeiträume gelagert werden. Die Rieselfähigkeit bleibt erhalten und eine Entmischung findet nicht statt. Eine Verklumpung in den Dosierkammern der Wasch- und Geschirrspülmaschinen tritt nicht auf und eine gute Ausspülbarkeit ist gewährleistet.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1 - 6:

Ein Aluminiumsilikat-Slurry (Gehalt an Zeolith A 55 %) wurde mit der Aminopolycarbonsäure bzw. Gemisch aus Aminopolycarbonsäure und Hydroxyverbindung und/oder deren Alkalosalze gut gemischt und auf 50 - 70 °C erwärmt. 100 kg des Slurries wurden pro Stunde in einem 18 m hohen Sprühturm von 2,5 m Ø mit 1-Stoff-Düse unter den in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Bedingungen versprüht.

- 10 -

A4-D9

Sitz der Gesellschaft: D-6700 Ludwigshafen/Rhein I

Benzkiser-Platz 1 · Postfach 210167 · Telefon 0621/15903-1 · Telex 6464872
Telex 111111-BENCKISER-LUDWIGSHAFENHRB 1024 Amtsgericht Ludwigshafen/Rhein
Postcheck Ludwigshafen/Rhein 1056-670 HZ 2545 K067

Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Herbert Kreibich

Hauptgeschäftsführer: Martin Gruber

Geschäftsführer: Dr. Hans-Joachim Schmid, Dr. Günther Schmid

Tabelle 1

| Beispiel | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-----------------------------|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| Zeolith A-Slurry | 150 kg | 150 kg | 150 kg | 150 kg | 150 kg | 150 kg |
| Zusatz von: | | | | | | |
| Nitrilotriacetat | 20 kg | | | | 10 kg | |
| (40%ige Lösung) | | | | | | |
| Athylendiamintrettaacetat | | | 20 kg | | | |
| (40%ige Lösung) | | | | 10 kg | | |
| Fermentationslösung aus | | | | | | |
| Gluconsäure 60 % | | | | 9 kg | | |
| Näglicoconat 40 % | | | | | 9 kg | |
| 60%ige Lösung her. auf | | | | | | |
| Natriumgluconat | | | | | | |
| Diäthylentriaminpentaacetat | | | | 20 kg | | |
| (40%ige Lösung) | | | | | | |
| N-2 Hydroxyäthyl-äthylen- | | | | | | |
| diamintrettaacetat | | | | | | 20 kg |
| (40%ige Lösung) | | | | | | |
| % Anteil Zusatz | 10 % | 10 % | 10 % | 10 % | 10 % | 10 % |
| (TS bez. auf TS) | | | | | | |
| pH-Wert Slurry | 11,3 | 11,4 | 11,4 | 11,3 | 10,8 | 11,0 |
| Zuluft-Temperatur | 359 | 280 | 285 | 335 | 281 | 235 |
| Abluft-Temperatur | 149 | 143 | 145 | 141 | 145 | 125 |
| Düsenvordruck | 6 bar | 6 bar | 6 bar | 7 bar | 7 bar | 8 bar |
| (1-Stoff-Düse) | | | | | | |
| Schüttgewicht g/l | 560 | 550 | 560 | 540 | 570 | 560 |
| Restfeuchte | 0 % | 2,0 % | 1,1 % | 0,4 % | 1,4 % | 1,6 % |
| Produktaussehen | Beispiel 1 - 6: festes Korn, rieselfähig, nicht staubend | | | | | |

3120744

- 724 -

Die ausgezeichnete hohe Zerfallsrate der erfindungsgemäßen Granulate in wässriger Flotte wird in Tabelle 2 gezeigt.

Zur Bestimmung der Zerfallsrate wurden 2 l einer wässrigen Waschflotte enthaltend jeweils das zu prüfende Granulat in einer Menge entsprechend 6 g des darin enthaltenen Alkalialuminiumsilikats und 14 g Tripolyphosphat hergestellt. Je 500 ml dieser Flotte wurden zur Simulation eines Waschvorganges auf 4 Launderometerbecher verteilt und mit je 490 ml Leitungswasser und 10 ml 2,5%ige Genapol T 110-Lösung versetzt. Anschließend wurden die Becher 15 Minuten bei 35 °C gedreht. Die wieder vereinte Prüflösung wurde dann über vorgewogene, in Rahmen gespannte Prüfsiebe (ca. 200 x 200 mm Nylongewebe) gegeben. Die Siebe wurden nach Spülen mit Wasser und Alkohol bei Raumtemperatur über Nacht getrocknet und zurückgewogen.

Die jeweiligen Rückstände sind in Prozent, bezogen auf das vorhandene Alkalialuminiumsilikat (6 g), in der Tabelle 2 angegeben.

- 12 -

A4-D11

JOH. A. BENICKISER GMBH 6700 LUDWIGSHAFEN/RHEIN

- 724 -

Tabelle 2

| Beispiel | % Rückstand auf den Sieben | | | | Zerfallsrate < 25 μ |
|----------|----------------------------|----------|----------|----------|----------------------------|
| | 100 μ | 63 μ | 40 μ | 25 μ | |

| | |
|-------------------------|------|
| Alkalialuminium-silikat | 98 % |
|-------------------------|------|

| | | | | | |
|------------|-----|-----|-----|-----|--------|
| Beispiel 1 | 1,2 | 1,2 | 0,3 | 0,7 | 96,6 % |
| Beispiel 2 | 1,0 | 0,9 | 0,4 | 0,6 | 97,1 % |
| Beispiel 3 | 1,7 | 0,7 | 0,5 | 0,9 | 96,1 % |
| Beispiel 4 | 1,3 | 0,8 | 0,1 | 0,4 | 97,4 % |
| Beispiel 5 | 2,0 | 0,5 | 0,9 | 1,5 | 95,1 % |
| Beispiel 6 | 1,2 | 0,9 | 0,3 | 0,8 | 96,8 % |

Die Abriebfestigkeit der erfindungsgemäßen Granulate wird in Tabelle 3 gezeigt.

Die Abriebfestigkeit ergibt sich durch Bestimmung der Korngrößenverteilung vor und nach einer Behandlung der Granulate mit verstärktem mechanischen Abrieb während dem Siebvorgang (Aufflage von freibeweglichen Nylonbürste auf den einzelnen Sieben).

- 13 -

A4-D12

Sitz der Gesellschaft: D-6700 Ludwigshafen/Rhein 1 Benckiserplatz 1 - Postfach 210167 - Telefon (0621) 59031 - Telex 1464972

HRB 1024 Amtsgericht Ludwigshafen/Rhein
Postfach 1600 Ludwigshafen/Rhein 6700 BLZ 5451006
Deutsche Bank Mannheim 0141176 BLZ 57070010Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Herbert Krebsich
Hauptgeschäftsführer: Martin Gruber
Geschäftsführer: Dr. Leo Heinrich, Gerhard Schmidt, Dr. Günther Schütz

- 724 -

1. Abriebfestigkeit

I. Prüfung der Korngrößenverteilung der Granulate durch Siebanalyse

Dabei wurden 100 g der Probe genau abgewogen und auf das Sieb der größten Maschenweite (1000 μ) eines ge normten Prüfsiebsatzes DIN 4188 gegeben. Nach einer Siebdauer von 5 Minuten auf einer Vibrationsmaschine (Typ JEL) mit zwangsgesteuerter dreidimensionaler Siebbewegung wurden die Siebfaktionen ausgewogen. Die Probenrückstände auf den Sieben wurden kumuliert gewogen, d.h. der jeweilige Siebrückstand wird erst nach Vereinigung mit dem folgenden feineren Rück stand ausgewogen.

II. Abriebfestigkeit

Nach Beendigung der Siebanalyse wurde die gesamte Probe noch einmal unter Zusatz von freibeweglichen Nylonbürsten auf allen Sieben einer Siebanalyse unterworfen. Die Abriebfestigkeit ergibt sich dabei aus dem direkten Vergleich der ersten mit der zweiten Siebanalyse.

- 14 -

A4-D13

Tabelle 3

=====

Siebanalyse nach DIN 4188 in Mikron

| Beispiele | 1000 | | | 500 | | | 250 | | | 125 | | | 80 | | | 60 | | |
|------------|------|-----|-----|-----|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|----|----|---|----|---|----|
| | I | II | I | I | II | I | I | II | I | I | II | I | I | II | I | II | I | II |
| Beispiel 1 | 0,1 | 0,1 | 2,9 | 2,7 | 57,6 | 56,5 | 32,7 | 33,5 | 5,9 | 6,4 | 0,8 | 1,0 | | | | | | |
| Beispiel 2 | 0 | 0,0 | 4,0 | 3,5 | 59,0 | 58,1 | 31,0 | 31,9 | 5,4 | 5,8 | 0,6 | 0,7 | | | | | | |
| Beispiel 3 | 0,1 | 0,0 | 4,2 | 3,4 | 50,7 | 50,4 | 37,2 | 37,5 | 6,0 | 6,6 | 1,8 | 2,0 | | | | | | |
| Beispiel 4 | 0,2 | 0,2 | 5,3 | 4,7 | 58,0 | 57,2 | 32,0 | 33,1 | 4,0 | 4,2 | 0,5 | 0,6 | | | | | | |
| Beispiel 5 | 0,2 | 0,2 | 3,8 | 3,3 | 47,7 | 45,9 | 39,5 | 40,8 | 6,9 | 7,5 | 1,9 | 2,3 | | | | | | |
| Beispiel 6 | 2,3 | 0,9 | 8,8 | 7,9 | 56,1 | 55,0 | 26,8 | 28,5 | 5,3 | 6,6 | 0,7 | 1,1 | | | | | | |

I = 1. Siebanalyse ohne Abriebfestigkeit

II = 2. Siebanalyse mit Abriebfestigkeit (Nylonbürste)

